

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/085302 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 20/14, B82B
1/00, 3/00, C08F 2/04, 2/44
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003748
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 4 日 (04.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-064280 2004 年 3 月 8 日 (08.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人
日本大学 (NIHON UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1028275
東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 澤口 孝志

(SAWAGUCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP). 矢野 彰一郎 (YANO, Shoichiro) [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP). 萩原 俊紀 (HAGIWARA, Toshiki) [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP). 伊藤 美津子 (ITO, Mitsuho) [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP).

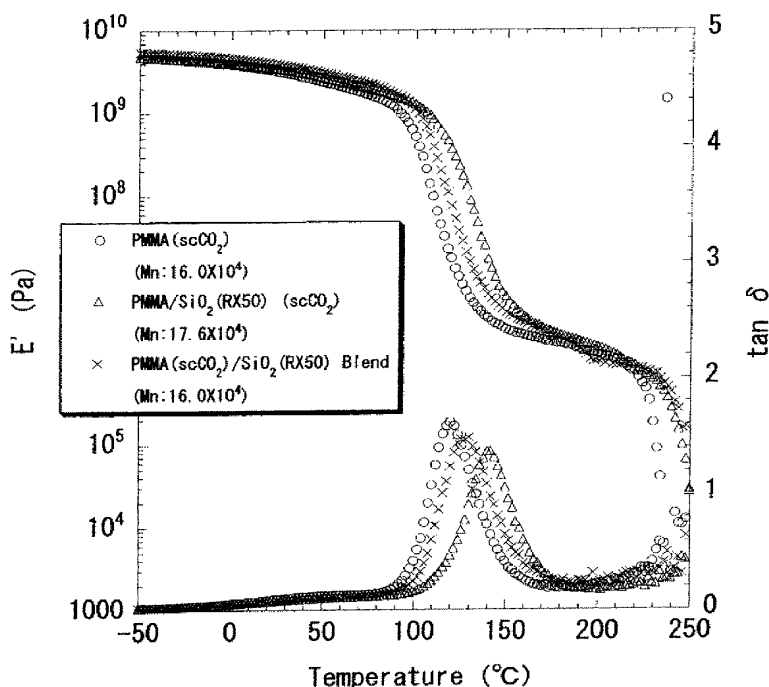
(74) 代理人: 矢野 敏雄, 外 (YANO, Toshio et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 2 号 新丸の内センタービルディング ゾンデルホフ & アイゼンゼル法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: POROUS NANOMATERIAL POLYMER COMPOSITE

(54) 発明の名称: ポーラスナノ材料ポリマーコンポジット

PMMA/SiO₂ (RX50) 5wt% scCO₂ DMA曲線 AA... PMMA/SiO₂ (RX50) 5wt% scCO₂ DMA CURVE

(57) Abstract: A porous nanomaterial polymer composite, which is one produced by causing a monomer to penetrate into nanometer-order pores of a nanomaterial with the use of a supercritical carbon dioxide fluid and carrying out polymerization at the site, thus characterized by being a polymer composite provided with a nanopore polymer penetration network.

(57) 要約: ポーラスナノ材料ポリマーコンポジットに関する。本発明にかかるポーラスナノ材料ポリマーコンポジットは、ナノ材料のナノメートルオーダーの空孔に、超臨界二酸化炭素流体によりモノマーを含浸し、その場で重合することにより調製されたものであり、従って、ナノポア高分子貫入網目を形成したポリマーコンポジットであることを特徴とする。



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポーラスナノ材料ポリマーコンポジット

技術分野

[0001] 本発明は、ポーラスナノ材料ポリマーコンポジット及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来からポリマーと種々の無機材料とからなるハイブリッド材料が研究開発されてきた。しかしこれらの材料はベースとなるポリマーと無機材料を混合して製造するものであり、従って得られた材料は、ベースポリマーのマトリックス中に、無機材料が単に分散したものや海島構造などのマクロオーダー（又はセミマイクロオーダー）で混合した構造を有するものであった。その材料の物性もベースポリマーの物性をごく僅か変化させだけのものであった。

[0003] 近年種々の応用分野の広がりに伴って、全く新しい物性を有する新規材料の出現が期待されているが、これら従来のハイブリッド材料はこれらの要求を満たすものではなかった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、ポーラスな無機系ナノ材料と有機ポリマーを用いた全く新規なポリマー／ナノシリカハイブリッド材料であって、ナノ材料のナノポア構造に高分子が貫入し網目を形成した構造を有するポリマーコンポジットを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、以上の期待に鑑み、広範な技術分野に適當できる全く新しい機能を有する新規な構造を有するハイブリッド材料を開発すべく鋭意研究した結果、ナノポア高分子貫入網目を形成したポリマーコンポジットが製造可能であることを見出した。かかる知見に基づいて本発明を完成した。

[0006] すなわち、本発明はポーラスな無機系ナノ材料と有機ポリマーを用いた全く新規なポリマー／ナノシリカハイブリッド材料であって、ナノ材料のナノポア構造に高分子が貫入し網目を形成した構造を有するポリマーコンポジットナノ材料である。

[0007] また本発明は前記ポーラスな無機系ナノ材料がナノシリカであり、かつ前記ポリマーがポリメチルメタクリレート(PMMA)系である、透明性が十分高くかつ高い耐熱性と高い硬度を兼ね備えるハイブリッド材料である。

[0008] また本発明はかかるハイブリッド材料を製造する方法に関するものであり、超臨界二酸化炭素流体中でナノメートルオーダーの空孔を有するナノ無機材料の空孔にモノマーを含浸させた後、その場で前記モノマーを重合させることを特徴とするものである。かかる製造方法により、種々の無機ナノ材料のナノポア構造に種々の高分子が貫入し網目を形成した構造を有する新規な構造を有するポリマーコンポジットナノ材料が得られる。

発明の効果

[0009] 本発明にかかるポリマー／ナノシリカハイブリッド材料の製造方法は、ナノ材料のナノメートルオーダーの空孔に、超臨界二酸化炭素流体によりモノマーを含浸し、その場で重合することにより調製されたものであり、従って得られるハイブリッド材料は、無機ナノ材料のナノポア空孔に高分子が貫入して重合され網目を形成した構造を有する。

[0010] それゆえに本発明のかかるハイブリッド材料はこれまで全く知られていなかった優れた性質(例えばポリマーがPMMAで、ナノシリカを使用した場合、透明性が高くかつ高い耐熱性・高硬度を奏する)を示す。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施例1で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例1および3(1)で製造されたナノシリカ5wt%含有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、TG測定曲線を示す。

[図2]図2は、実施例1で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例1および3(1)で製造されたナノシリカ5wt%含有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、DMA測定曲線を示す。

[図3]図3は、実施例1で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMA

と、実施例2、3(2)及び実施例4で製造されたナノシリカ5wt%含有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、TG測定曲線を示した。

[図4]図4は、実施例1で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例2、3(2)及び実施例4で製造されたナノシリカ5wt%含有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、DMA測定曲線を示した。

[図5]図5は、実施例1で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例2、3(2)及び実施例4で製造されたナノシリカ5wt%含有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、DMA測定曲線を示した。

[図6]図6は、実施例5で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例5および7(2)で製造されたナノシリカ50wt%含有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、TG測定曲線を示した。

[図7]図7は、実施例5で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例5および7(2)で製造されたナノシリカ50wt%含有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、DMA測定曲線を示した。

[図8]図8は、実施例5で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例6、7(1)、8で製造されたナノシリカ10wt%含有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、TG測定曲線を示した。

[図9]図9は、実施例5で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例6、7(1)、8で製造されたナノシリカ10wt%含有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、DMA測定曲線を示した。

発明を実施するための最良の形態

[0012] (ポーラスナノ材料ポリマーコンポジット)

本発明にかかるポーラスナノ材料ポリマーコンポジットは、重合したポリマー分子がナノ無機材料のナノメートルオーダーの空孔内部及び近傍で貫入して網目構造を形成していることを特徴とする。かかる構造(以下、「本マイクロ構造」とする。)は理論上は想像可能であっても実際従来の製造方法によっては全く得ることは不可能であり、全く知られていなかった構造である。この本マイクロ構造は、従来のポリマーとナノ材料との単なるブレンド物で得られるマイクロ構造とは大きく異なるものである。このことは以下の実施例で明らかなように、同じポリマー成分(分子量及び分子量分布)及び含有量のナノシリカ材料との単なるブレンド物とは本質的に熱力学的挙動が相違することからも明らかである。

[0013] ここで、本発明で使用可能な無機ポーラスナノ材料としては、ナノオーダーの空孔(ポア)を有するものであれば制限されない。このような材料は種々知られているが、ナノシリカ、ナノアルミナ、カーボンナノチューブ、フラーレンが挙げられる。マトリックスとして使用されるポリマーの種類との組み合わせ、要求される物性により適宜選択することができる。特にポリマーがPMMA系である場合ナノシリカの使用が好ましい。また含有される無機ポーラスナノ材料の含有量についても特に制限されない。マトリックスとして使用されるポリマーの種類との組み合わせ、要求される物性により適宜選択することができる。特にポリマーがPMMA系である場合、0〜90wt%(好ましくは5〜50wt%)含有することが可能である。

[0014] ここで、本発明で使用可能なポリマーとしては、そのモノマーが、超臨界流体中で、上で説明した無機ポーラスナノ材料のナノオーダーの空孔(ポア)に含浸するものであれば特に制限はない。このようなモノマーは種々知られているが、メタクリレート系、ビニル系、アクリレート系が挙げられる。組み合わせて使用する無機ポーラスナノ材料、及び要求される物性により適宜選択することができる。特にポリマーがPMMA系である場合ナノシリカの使用が好ましい。複数のモノマーを適宜組み合わせて使用することも可能である。要求される物性により適宜選択することができる。特にポリマーがPMMA系である場合、0〜90wt%(好ましくは5〜50wt%)含有することが可能である。

[0015] 本発明のハイブリッド材料の物性値や構造については、通常公知の種々の測定方法(熱分析装置、力学的分析装置、電子顕微鏡等)により容易に評価することができる。また、これらの物性値に基づいて種々の加工法を採用して材料を成形加工することも可能である。

[0016] (製造方法)

本発明にかかるポーラスナノ材料ポリマーコンポジットは、ポリマー分子がナノ材料のナノメートルオーダーの空孔内部及び近傍で貫入し網目を形成していることを特徴とする。かかるマイクロ構造はいままでの製造方法によっては全く製造することは不可能であった。

[0017] 本発明にかかる製造方法は、適当な超臨界流体条件下で、まずナノ材料とモノマーを混合することによりモノマーをナノ材料のナノメートルオーダーの空孔内部に含浸させ、さらにこの超臨界条件下でそのまま該モノマーを重合させることにより、生成したポリマーがナノ材料のナノメートルオーダーの空孔内部に貫入し網目を形成することを可能とするものである。

[0018] ここで本発明において使用する超臨界流体の種類、超臨界条件については特に制限されるものではなく、使用するナノ材料の特質、およびポリマー(モノマー)の特質、それらの組み合わせに基づいて適宜選択することが可能である。特に好ましくは超臨界流体として、二酸化炭素(scCO_2)、エタンが挙げられる。特に二酸化炭素が好ましい。超臨界条件の設定についても特に制限はなく、特定の流体についての資料が好ましく参照可能である。

[0019] 反応容器についても特に制限はなく、通常の高圧反応容器であれば使用可能である。必要量の二酸化炭素を導入し、かつ超臨界条件下でモノマーを導入し、適当な温度で適当な時間混合させることができる。これらの温度及び時間は使用するナノ材料の特質、およびポリマー(モノマー)の特質、それらの組み合わせに基づいて適宜選択することが可能である。

[0020] 含浸条件(圧力、温度、時間)についても特に制限はなく、選択した無機ナノ材料およびモノマーの組み合わせに基づいて適宜選択することができる。流体が二酸化炭素、ナノシリカ、メチルメタクリレート系の場合、含浸条件(圧力、温度、時間)は0。

5〜20MPa、約80℃、約24時間が好ましい。

- [0021] さらに重合反応条件についても特に制限はなく、選択した超臨界流体中、及び超臨界条件下(温度、圧力)で使用可能な重合反応条件を適宜選択することができる。好ましくは適当な温度により開始可能なラジカル重合開始剤の存在下でラジカル重合させることである。流体が二酸化炭素、ナノシリカ、メチルメタクリレート系の場合、重合条件(温度、圧力、重合開始剤、反応時間)は80℃、7.5MPa、AIBN、24時間が好ましい。
- [0022] 重合反応の後処理は流体を除いた後、生成したポリマーは濾過等で分離し、適当な溶媒でモノマー及び超臨界流体内で重合したポリマーを除き精製することができる。精製は例えばポリマーを溶解した溶液を不溶溶媒中に加えることで沈殿させることができる。
- [0023] 以下実施例によりさらに詳細に説明する。
- [0024] (実施例1) 超臨界二酸化炭素(scCO₂)を用いたPMMA／ナノシリカ(5wt%)ハイブリッド、(PMMA／SiO₂(RX50)(scCO₂))の製造。
- [0025] ここでナノシリカとして、日本エアロジル(株)製のエアロジル市販品(疎水性AEROSIL(RX50)ヘキサメチルジシラザン処理、平均一次粒子径40nm)を用いた。
- [0026] 超臨界反応セル(容量50ml)に、モノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA)3.0g、乾式ナノシリカ(RX50)を0.15g、およびラジカル開始剤 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.0492gを採取し、攪拌しながら40℃、CO₂4MPaで1時間含浸させた。反応セルの温度を80℃で所定圧力で24時間重合を行った。
- 反応後、得られた反応混合物をアセトン100mlに溶解し、ヘキサン300mlに滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。
- [0027] (実施例2) トルエン溶媒を用いたPMMA／ナノシリカ(5wt%)ハイブリッド、(PMMA／SiO₂(RX50)(Toluene))の製造。
- [0028] 反応容器に、MMA3.0g、乾式ナノシリカを0.15g、AIBN0.0492gおよびトルエン10mlを採取し、窒素雰囲気下(常圧)で80℃、24時間反応した。
- [0029] 反応後、反応混合物はヘキサン200mlに滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。

- [0030] (実施例3) トルエン溶媒を用いたPMMA／ナノシリカ(5wt%)ハイブリッド(PMMA／SiO₂)のブレンド、(PMMA／SiO₂(RX50)(Blend))の製造。
- [0031] (1) 上記実施例1の実験操作(scCO₂中)で重合した数平均分子量 16.0×10^4 のPMMA1.0g、及び乾式ナノシリカを0.05g採取し、溶媒トルエン3.3ml中、常温下、24時間攪拌した。
- [0032] 反応後、反応混合物はヘキサン100mlに滴下し沈殿させた。生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。
- [0033] (2) 実施例2の実験操作(トルエン溶媒中)で重合した数平均分子量 5.57×10^4 のPMMA1.0g、及び乾式ナノシリカを0.05g採取し、溶媒トルエン3.3ml中、常温下、24時間攪拌した。
- [0034] 反応後、反応混合物はヘキサン100mlに滴下し沈殿させた。生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。
- [0035] (実施例4) scCO₂中に溶媒トルエンを加えた(ここで加えたトルエンは2.5ml、5ml、10ml)溶媒を利用したPMMA／ナノシリカ(5wt%)ハイブリッド(PMMA／SiO₂(RX50)(Toluene-scCO₂))の製造。
- [0036] 超臨界反応セル(容量50ml)に、MMA3.0g、乾式ナノシリカを0.15g、トルエン10ml、及びAIBN0.0492gを採取し、攪拌しながら40℃、CO₂4MPaで1時間含浸後、80℃、所定圧力で24時間重合を行った。反応後、反応混合物をアセトン100mlに溶解し、ヘキサン300mlに滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。
- [0037] (結果1)
- ここで表1及び図1、2には実施例1で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例1および3(1)で製造されたナノシリカ5wt%含有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw／Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、TG測定曲線、及びDMA測定曲線を示した。
- [0038] [表1]

Molecular weight and yield of resulting PMMA/silica hybrids
(PMMA/SiO₂(RX50) 5wt% hybrids)

Sample	Mn × 10 ⁻⁴	Mw/Mn	Yield (%)	Observed silica content (wt%)	Calculated silica content (wt%) ¹⁾
•PMMA (scCO ₂)	16.0	2.39	92.0	-	-
•PMMA/SiO ₂ (RX50) 5wt% (scCO ₂)	17.6	1.79	90.6	5.28	5.1
•PMMA(scCO ₂)/ SiO ₂ (RX50)5wt% (Blend)	16.0	2.39	92.7	5.3	5.1

1) 100 × (freed silica weight / hybrid weight)

[0039] これから、scCO₂の効果によりシリカ中にMMAが含浸重合し、PMMAが生成したことが分かる。

[0040] 表2、3及び図3、4、5には、実施例1で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例2、3(2)及び実施例4で製造されたナノシリカ5wt%含

有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、TG測定曲線、及びDMA測定曲線を示した。

[0041] [表2]

Molecular weight and yield of resulting PMMA/silica hybrids
(PMMA/SiO₂(RX50) 5wt% hybrids)

Sample	Mn × 10 ⁻⁴	Mw/Mn	Yield (%)	Observed silica content (wt%)	Calculated silica content (wt%) ¹⁾
•PMMA (Toluene)	5.57	1.80	73.45	-	-
•PMMA/SiO ₂ (RX50) (Toluene)	5.50	1.68	80.40	5.55	5.91
• PMMA(Toluene)/SiO ₂ (RX50) Blend	5.57	1.80	89.02		5.00
•PMMA/SiO ₂ (RX50) (Toluene-scCO ₂)	5.71	1.70	46.83	3.40	4.62

1) 100 × (freed silica weight / hybrid weight)

[0042] [表3]

Molecular weight and yield of resulting PMMA/silica hybrids (PMMA/SiO₂(RX50) 5wt% hybrids)

Sample	Mn × 10 ⁻⁴	Mw/Mn	Yield (%)	Observed silica content (wt%)	Calculated silica content (wt%) ¹⁾
•PMMA (Toluene(10mL))	5.57	1.80	73.45	-	-
•PMMA/SiO ₂ (RX50) (Toluene(10mL))	5.50	1.68	80.40	5.55	5.91
•PMMA-SiO ₂ (RX50) (scCO ₂ -Toluene(10mL))	5.71	1.70	46.83	3.40	4.62
•PMMA-SiO ₂ (RX50) (scCO ₂ -Toluene(5mL))	7.63	1.55	48.79		9.70
•PMMA-SiO ₂ (RX50) (scCO ₂ -(2.5mL)Toluene)	8.015	1.73	81.45		5.62

1) 100 × (freed silica weight / hybrid weight)

[0043] これから、Mn=5万程度のもので物性を比較すると、scCO₂でのハイブリッドのほうが、トルエン溶媒中でのハイブリッドに比べて物性が向上することから、scCO₂の効果によりシリカのメソポーラス内にMMAが含浸・重合しPMMAが生成したことが分かる。

[0044] (実施例5) scCO₂を用いたPMMA／ナノシリカ(50wt%)ハイブリッド、(PMM

A/SiO₂ (RX50) (scCO₂) の製造。

- [0045] 超臨界反応セル(容量50ml)に、モノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA) 3. 0g、乾式ナノシリカ(RX50)を1. 5g、およびラジカル開始剤 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 0. 0492gを採取し、攪拌しながら40℃、CO₂ 4MPaで1時間含浸後、80℃、所定圧力で24時間重合を行った。反応後、反応混合物をアセトン100mlに溶解し、ヘキサン300mlに滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。
- [0046] (実施例6) 溶媒トルエンを用いたPMMA/ナノシリカ(50wt%)ハイブリッド、(PMMA/SiO₂ (RX50) Toluene)の製造。
- [0047] 反応容器に、MMA 3. 0g、乾式ナノシリカを1. 5g、AIBN 0. 0492gおよびトルエン10mlを採取し、窒素雰囲気下(常圧)で80℃、24時間反応した。
- [0048] 反応後、反応混合物はヘキサン200mlに滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。
- [0049] (実施例7) トルエン溶媒を用いたPMMA/ナノシリカ(50wt%)ハイブリッド(PMMA/SiO₂)のブレンド、(PMMA/SiO₂ (RX50) Blend)の製造。
- [0050] (1)実施例2の実験操作(トルエン溶媒中)で重合した数平均分子量 5.17×10^4 のPMMA 1. 0g、及び乾式ナノシリカを0. 5g採取し、溶媒トルエン3. 3ml中、常温下、24時間攪拌した。
- [0051] 反応後、反応混合物はヘキサン100mlに滴下し沈殿させた。生じた白色沈殿物はろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。
- [0052] (2)実施例1の実験操作(scCO₂中)で重合した数平均分子量 15.8×10^4 のPMMA 1. 0g、及び乾式ナノシリカを0. 5g採取し、溶媒トルエン3. 3ml中、常温下、24時間攪拌した。
- [0053] 反応後、反応混合物はヘキサン100mlに滴下し沈殿させた。生じた白色沈殿物はろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。
- [0054] (実施例8) scCO₂中に溶媒トルエンを加えた溶媒を利用したPMMA/ナノシリカ(50wt%)ハイブリッド、(PMMA/SiO₂ (RX50) scCO₂-Toluene)の製造。
- [0055] 超臨界反応セル(容量50ml)に、MMA 3. 0g、乾式ナノシリカを1. 5g、トルエン1

0ml、及びAIBN0.0492gを採取し、攪拌しながら40℃、CO₂ 4MPaで1時間含浸後、80℃、scCO₂ 10MPaで24時間重合を行った。反応後、反応混合物をアセトン100mlに溶解し、ヘキサン300mlに滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。

[0056] (結果2)

ここで表4及び図6、7には実施例5で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例5および7(2)で製造されたナノシリカ50wt%含有のハイブリッドの分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、TG測定曲線、及びDMA測定曲線を示した。

[0057] [表4]

Molecular weight and yield of resulting PMMA/silica hybrids
(PMMA/SiO₂(RX50) 50wt% hybrids)

Sample	Mn × 10 ⁻⁴	Mw/Mn	Yield (%)	Observed silica content (wt%)	Calculated silica content (wt%) ¹⁾
•PMMA (scCO ₂)	15.8	2.92	90.86	-	-
•PMMA/SiO ₂ (RX50) 50wt% (scCO ₂)	16.8	2.08	77.90	39.82	56.84
• PMMA(scCO ₂)/ SiO ₂ (RX50) 50wt% (Blend)	15.8	2.92	74.21	47.75	44.95

1) 100 × (freed silica weight / hybrid weight)

[0058] これから、シリカ50wt%を添加すると物性は向上し、シリカ添加量が増加してもscCO₂の効果によりシリカのメソポーラス内にMMAが含浸純号しPMMAが生成したことが分かる。

[0059] 表5及び図8、9には、実施例5で用いた実験条件でナノシリカの存在なしで製造したPMMAと、実施例6、7(1)、8で製造されたナノシリカ10wt%含有のハイブリッド

の分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、収量(%)、ナノシリカ含有量(測定値と計算値wt%)、TG測定曲線、及びDMA測定曲線を示した。

[0060] [表5]

Molecular weight and yield of resulting PMMA/silica hybrids (PMMA/SiO ₂ (RX50) 50wt% hybrids)					
Sample	Mn × 10 ⁻⁴	Mw/Mn	Yield (%)	Observed silica content (wt%)	Calculated silica content (wt%) ¹⁾
•PMMA (Toluene)	5.57	1.80	73.45	-	-
•PMMA/SiO ₂ (RX50) 50wt% (Toluene)	5.99	1.734	65.34	44.36	53.69
• PMMA(Toluene)/ SiO ₂ (RX50)50wt% (Blend)	5.57	1.80	82.05	34.11	40.87
•PMMA/SiO ₂ (RX50) 50wt% (Toluene-scCO ₂)	5.98	1.85	66.54	47.79	48.58
1) 100 × (freed silica weight / hybrid weight)					

[0061] これから、シリカ50wt%を添加すると物性は向上し、Mn=5万程度のもので物性を比較すると、scCO₂でのハイブリッドのほうが、トルエン溶媒中でのハイブリッドに比

べて物性が向上することから、 scCO_2 の効果によりシリカのメソポーラス内にMMAが含浸・重合しPMMAが生成したことが分かる。

[0062] (実施例9) scCO_2 を用いたPMMA／アルミナ(5wt%)ハイブリッド(PMMA／ Al_2O_3 (33nm) (scCO_2))

超臨界反応セル(容量50ml)に、モノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA)3.0g、アルミナを0.15g、およびラジカル開始剤 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.0492gを採取し、攪拌しながら40℃、 CO_2 4MPaで1時間含浸後、80℃、所定圧力で24時間重合を行った。

[0063] 反応後、反応混合物をアセトン100mlに溶解し、ヘキサン300mlに滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。

[0064] (実施例10) 溶媒トルエンを用いたPMMA／アルミナ(5wt%)ハイブリッド(PMMA／ Al_2O_3 (33nm) (Toluene))

反応容器に、MMA3.0g、アルミナを0.15g、AIBN0.0492gおよびトルエン10mlを採取し、窒素雰囲気下(常圧)で80℃、24時間反応した。

[0065] 反応後、反応混合物はヘキサン200mlに滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。

[0066] (実施例11) トルエンを用いたPMMA／アルミナ(5wt%)ハイブリッド(PMMA／ Al_2O_3)のブレンド(PMMA／ Al_2O_3 (33nm) (Blend))

実施例9と同様に scCO_2 中で重合した数平均分子量 16.0×10^4 のPMMA1.0g、及び乾式ナノアルミナを0.05g採取し、溶媒トルエン3.3ml中、常温下、24時間攪拌した。

[0067] 反応後、反応混合物はヘキサン100mlに滴下し沈殿させた。生じた白色沈殿物はろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。

[0068] 実施例11と同様にトルエン溶媒中で重合した数平均分子量 5.57×10^4 のPMMA1.0g、及び乾式アルミナを0.05g採取し、溶媒トルエン3.3ml中、常温下、24時間攪拌した。

[0069] 反応後、反応混合物はヘキサン100mlに滴下し沈殿させた。生じた白色沈殿物はろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。

- [0070] (実施例12) scCO_2 中に溶媒トルエンを加えた溶媒を利用したPMMA／アルミナ(5wt%)ハイブリッド(PMMA／ Al_2O_3 (33nm) (Toluene- scCO_2))
超臨界反応セル(容量50ml)に、MMA3.0g、アルミナを0.15g、トルエン10ml、及びAIBN0.0492gを採取し、攪拌しながら40℃、 CO_2 4MPaで1時間含浸後、80℃、所定圧力で24時間重合を行った。
- [0071] 反応後、反応混合物をアセトン100mlに溶解し、ヘキサン300mlに滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで減圧乾燥(40℃)した。
- [0072] 得られたPMMA／アルミナハイブリッドの結果を表6、7にまとめた。
- [0073] [表6]

Molecular weight and yield of resulting

PMMA/aluminous hybrids

(PMMA/Al₂O₃(33nm) 5wt% hybrids)

Sample	Mn × 10 ⁻⁴	Mw/Mn	Yield (%)	Observed alumina content (wt%)	Calculated alumina content (wt%) ¹⁾
• PMMA (Toluene)	5.91	1.875	73.45	-	-
• PMMA/Al ₂ O ₃ (33nm)	5.98	1.848	82.71	7.17	5.78
(Toluene)					
• PMMA(Toluene)/ Al ₂ O ₃ (33nm) Blend	5.91	1.875	91.02	5.12	5.00
• PMMA/Al ₂ O ₃ (33nm)	4.24	2.11	67.69	4.93	4.77

(Toluene-scCO₂)

1) 100 × (freed silica weight / hybrid weight)

Molecular weight and yield of resulting

PMMA/aluminous hybrids

(PMMA/Al₂O₃(33nm) 5wt% hybrids)

Sample	Mn × 10 ⁻⁴	Mw/Mn	Yield (%)	Observed alumina content (wt%)	Calculated alumina content (wt%) ¹⁾
• PMMA (scCO ₂)	12.0	2.675	86.37	-	-
• PMMA/Al ₂ O ₃ (33nm) 5wt% (scCO ₂)	15.8	1.691	89.07	6.91	5.52
• PMMA(scCO ₂)/Al ₂ O ₃ (33nm) 5wt% (Blend)	12.0	2.675	92.7	4.04	5.0

1) 100 × (freed silica weight / hybrid weight)

産業上の利用可能性

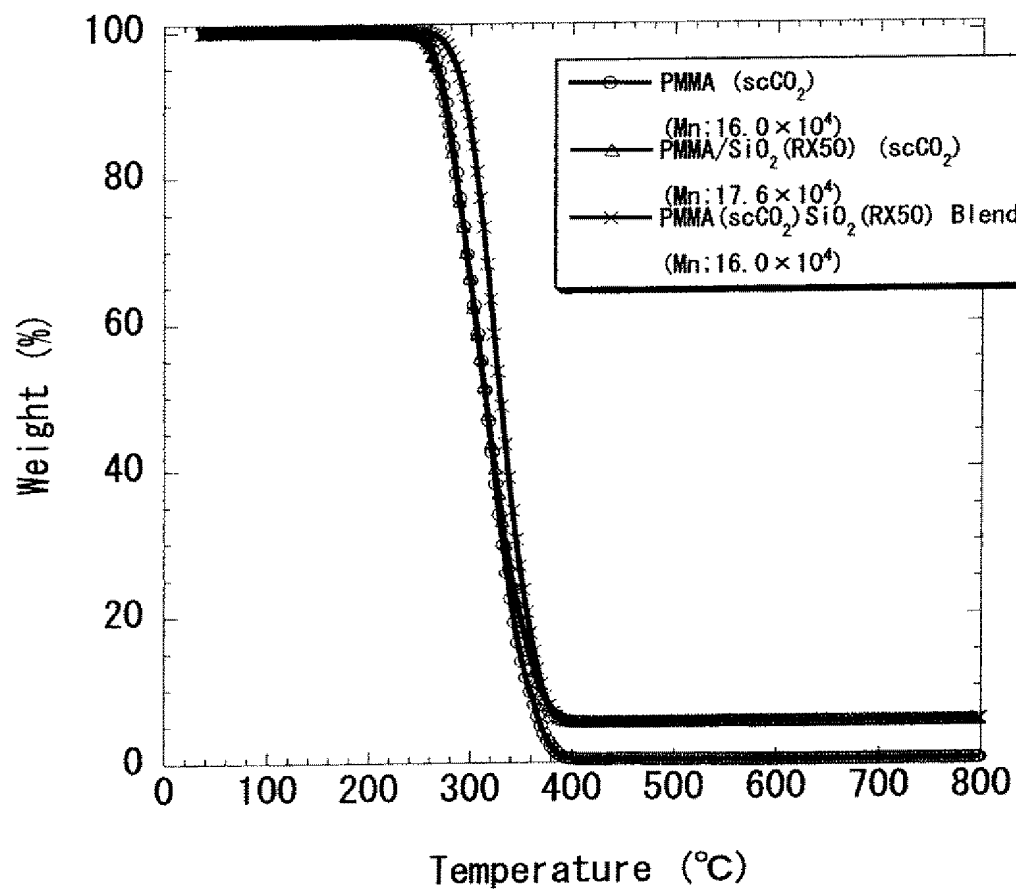
[0075] 上で説明した通り、当該発明にかかるポリマー／ナノシリカ(アルミナ)ハイブリッド材料は、ナノ材料のナノメートルオーダーの空孔に、超臨界二酸化炭素流体によりモノマーを含浸し、その場で重合することにより調製されたものであり、従って、ナノポーア高分子貫入網目を形成したポリマーコンポジットである。

- [0076] それゆえにかかる材料はこれまで全く知られていなかった性質である、透明性が高くかつ高い耐熱性・高硬度を奏するものである。
- [0077] かかる新規な材料によりもたらされる効果は従来知られてきた材料の有する物性からは全く予想できない非常に優れた性質であり、従来のポリマーコンポジット(高分子材料一般)において強く希望されてきた未解決課題の多くを一掃するものである。
- [0078] 種々の技術分野、例えば家電、電子機器、自動車、建築、光学機器、航空宇宙関連機器その他あらゆる分野の市場において、新規な物性を有する本発明にかかる材料は極めて大きな要求が認められその市場性は極めて高い。

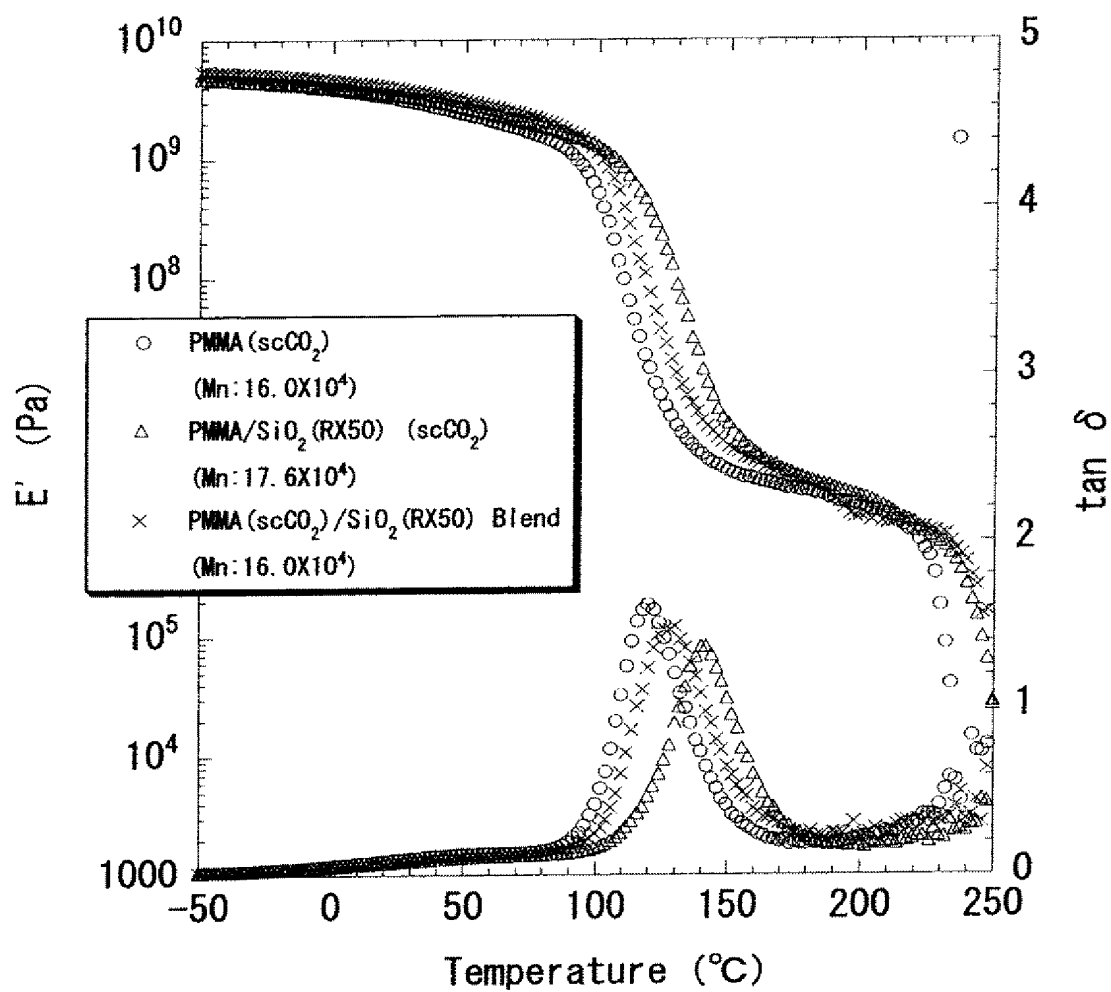
請求の範囲

- [1] ナノシリカのナノポアにポリマーが貫入して網目を形成したことを特徴とするポーラスナノ材料ポリマーコンポジット。
- [2] 前記ポリマーがポリメチルメタクリレート (PMMA) である請求項1に記載のポーラスナノ材料ポリマーコンポジット。
- [3] 超臨界二酸化炭素流体中でポーラスナノ材料のナノメートルオーダーの空孔にモノマーを含浸させ、さらに当該モノマーを重合させることを特徴とする、ポーラスナノ材料ポリマーコンポジットの製造方法。

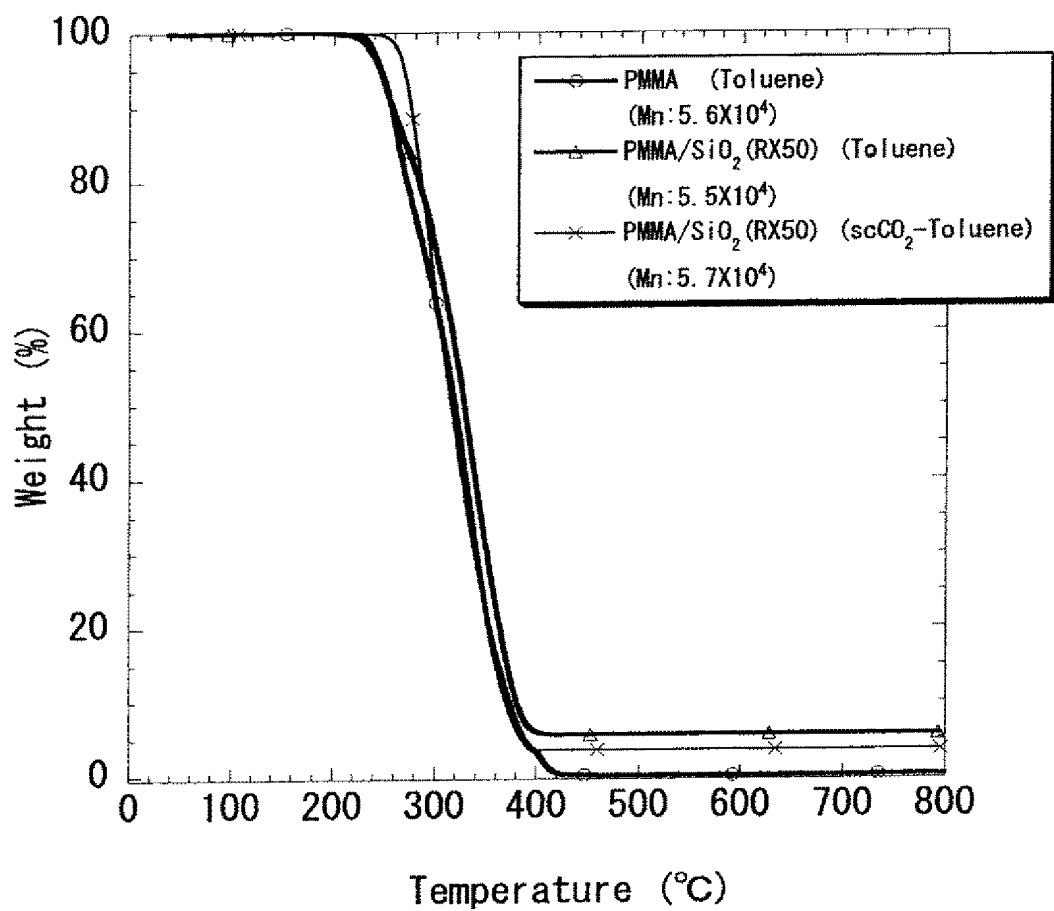
[図1]

PMMA/SiO₂ (RX50) scCO₂ 5wt% TG曲線

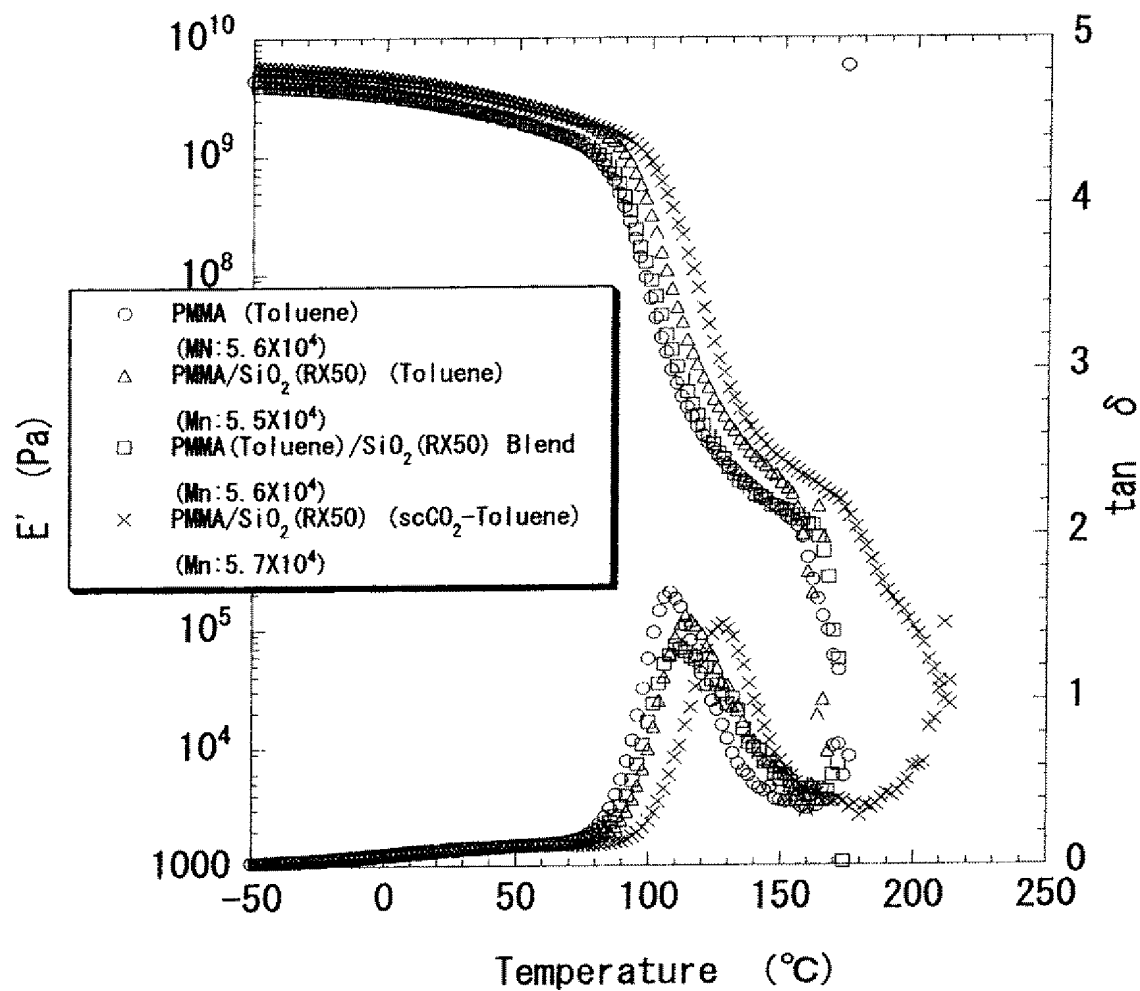
[圖2]

PMMA/SiO₂ (RX50) 5wt% scCO₂ DMA曲線

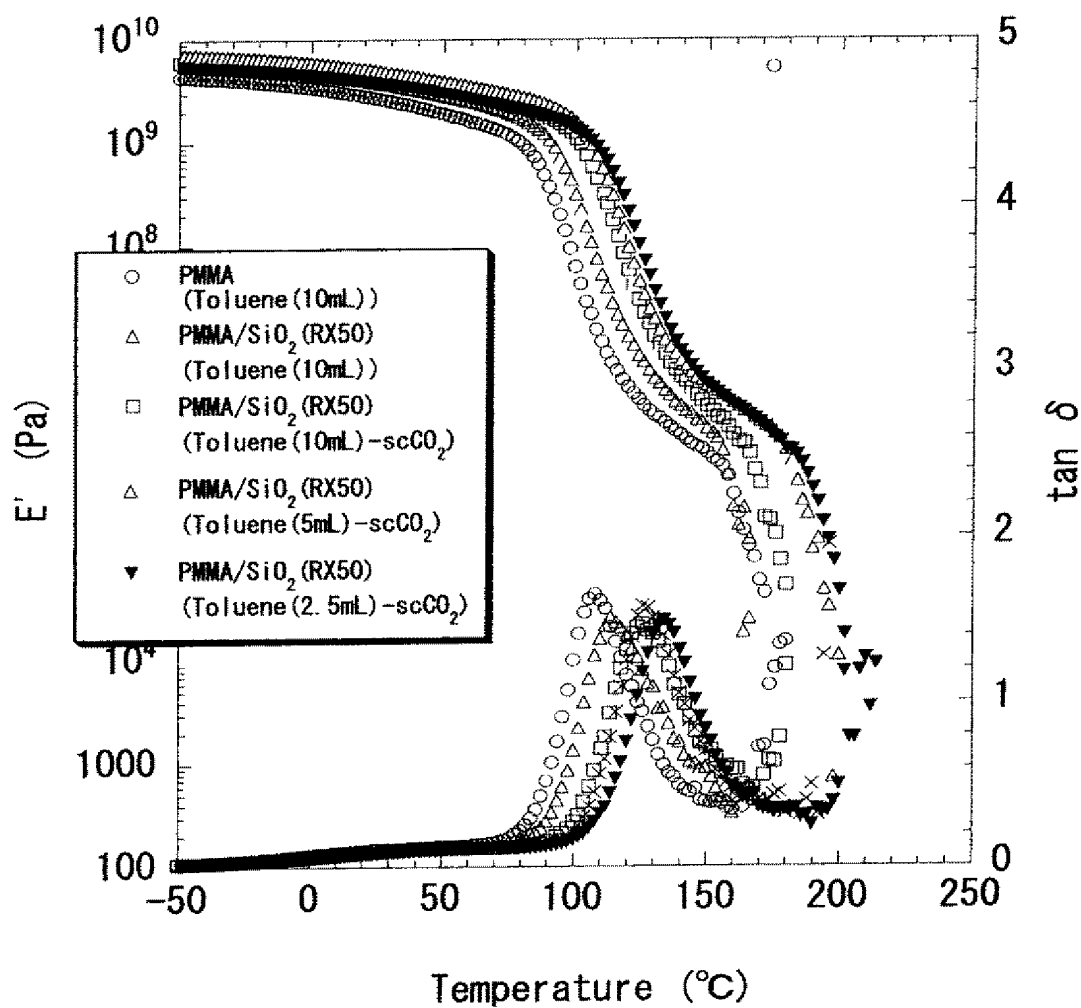
[圖3]

PMMA/SiO₂ (RX50) 5wt% Toluene TG曲線

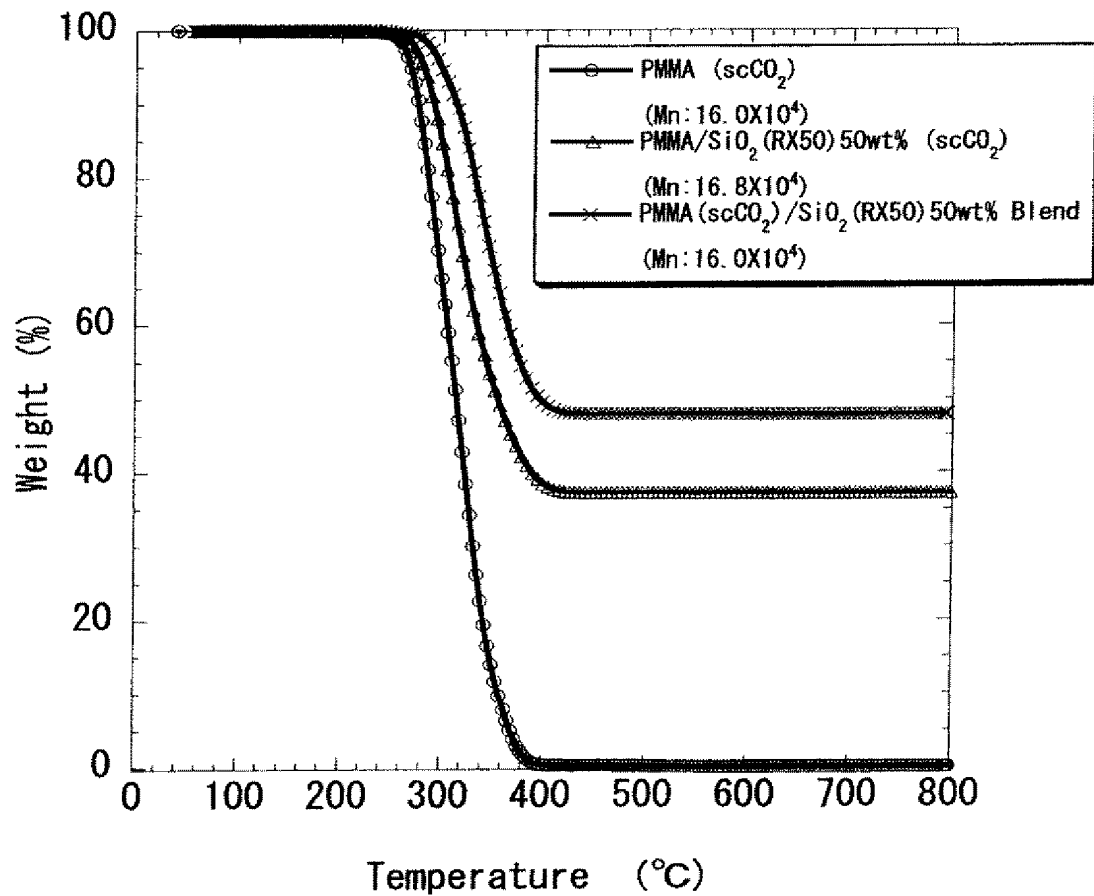
[図4]

PMMA/SiO₂(RX50) 5wt% Toluene DMA曲線

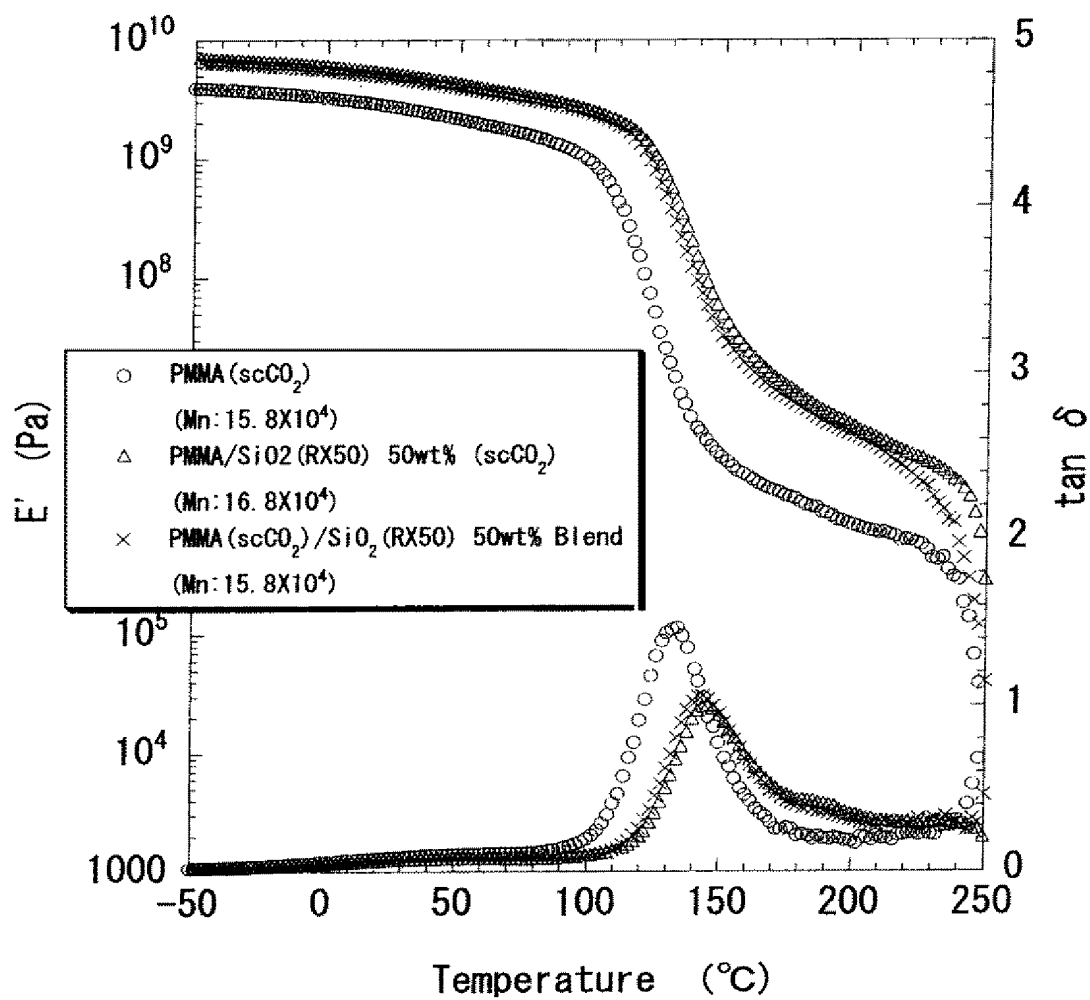
[図5]

PMMA/SiO₂ (RX50) (scCO₂-Toluene) DMA曲線

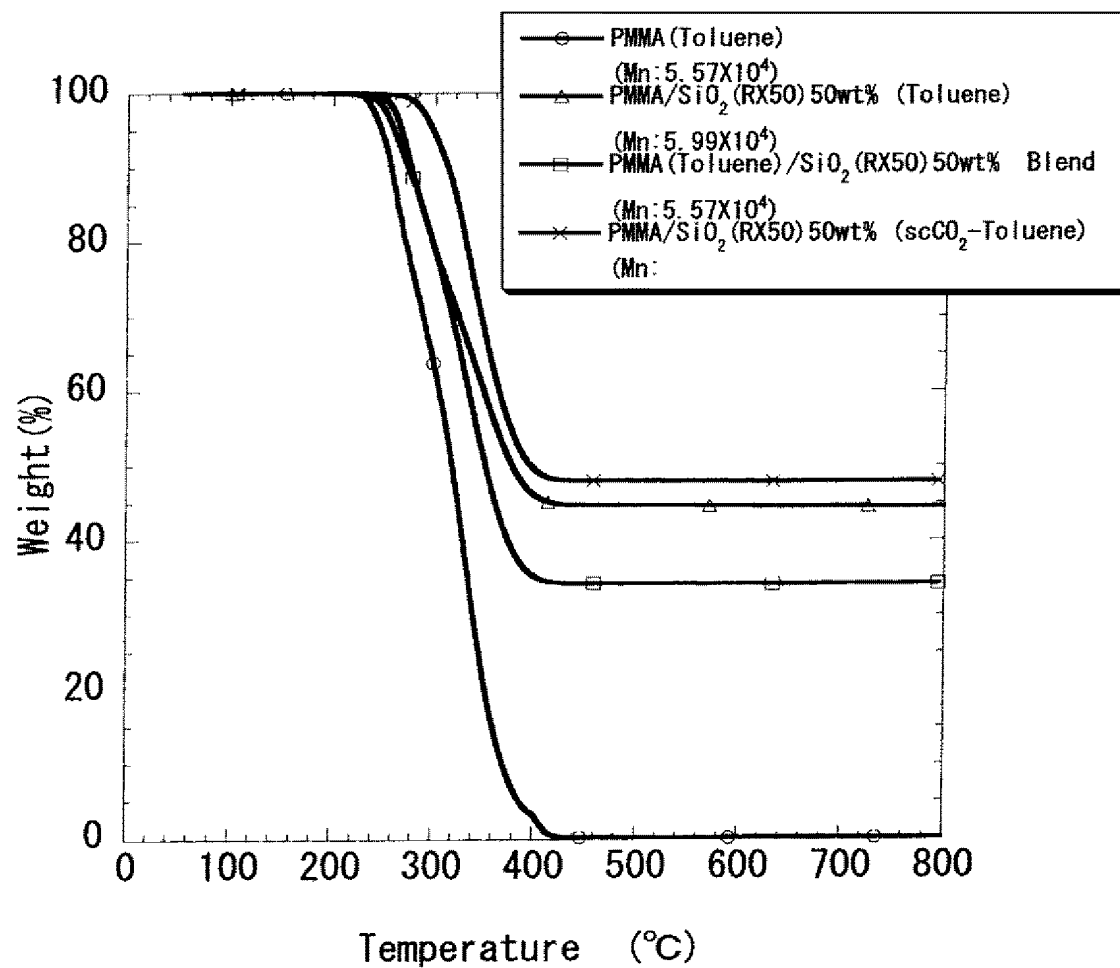
[圖6]

PMMA/ SiO_2 (RX50) 50wt% scCO_2 TG曲線

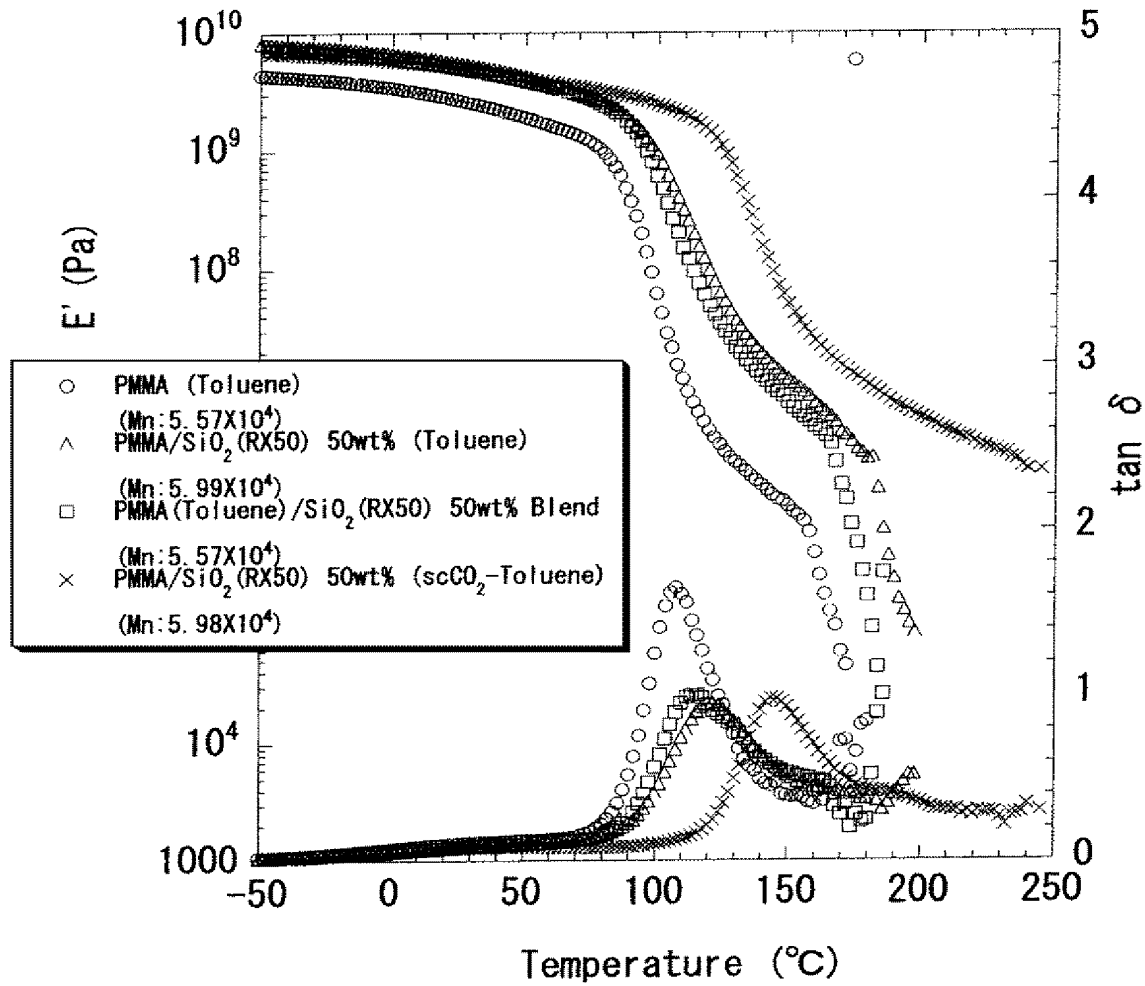
[図7]

PMMA/SiO₂ (RX50) 50wt% scCO₂ DMA曲線

[圖8]

PMMA/SiO₂ (RX50) 50wt% Toluene TG曲線

[図9]

PMMA/SiO₂ (RX50) 50wt% Toluene DMA曲線

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F20/14, B82B1/00, 3/00, C08F2/04, 2/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F20/14, B82B1/00, 3/00, C08F2/04, 2/44, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Adam S.Zerda, et al., "Highly concentrated, intercalated silicate nanocomposites: Synthesis and Characterization", Macromolecules, Vol.36, No.5, 2003, pages 1603 to 1608	1-3
P, X	JP 2004-269801 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims; Par. Nos. [0011], [0028] (Family: none)	1, 3
P, X	JP 2004-168843 A (Nihon University), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims; Par. Nos. [0019] to [0029] (Family: none)	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May, 2005 (12.05.05)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-213067 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claims (Family: none)	1-3
A	JP 7-144121 A (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 06 June, 1995 (06.06.95), Claims (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C08F20/14, B82B1/00, 3/00, C08F2/04, 2/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F20/14, B82B1/00, 3/00, C08F2/04, 2/44, C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Adam S. Zerda, et al., "Highly concentrated, intercalated silicate nanocomposites: Synthesis and Characterization", <i>Macromolecules</i> , Vol. 36, No. 5, 2003, p. 1603-1608	1-3
P, X	JP 2004-269801 A (住友ベークライト株式会社) 2004. 09. 30, 特許請求の範囲、段落【0011】、【0028】 (ファミリーなし)	1, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 05. 2005

国際調査報告の発送日

31. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

8930

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2004-168843 A (学校法人日本大学)2004. 06. 17, 特許請求の範囲、 段落【0019】－【0029】 (ファミリーなし)	1－3
A	JP 2003-213067 A (住友ベークライト株式会社)2003. 07. 30, 特許請 求の範囲 (ファミリーなし)	1－3
A	JP 7-144121 A (住友重機械工業株式会社)1995. 06. 06, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1－3